

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift  
⑩ DE 195 43 988 A 1

⑲ Aktenzeichen: 195 43 988.0  
⑳ Anmeldetag: 25. 11. 95  
㉑ Offenlegungstag: 28. 5. 97

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C07 D 231/38**  
A 61 K 7/13  
D 06 P 1/32  
D 06 P 3/08  
// C09B 11/12, 51/00,  
29/16, D06P 1/16,  
1/19, 1/42

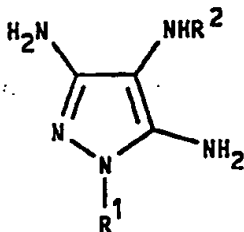
DE 195 43 988 A 1

㉒ Anmelder:  
Wella AG, 64295 Darmstadt, DE

㉓ Erfinder:  
Löwe, Isolde, 64625 Bensheim, DE; Gerstung,  
Stefan, Dr., 38142 Tann, DE; Reize, Wolfgang R.,  
Dr., 64685 Alsbach-Hähnlein, DE

㉔ Oxidationshaarfärbemittel mit einem Gehalt an 3,4,5-Triaminopyrazolderivaten sowie neue 3,4,5-Triaminopyrazolderivate

㉕ Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welches als Entwicklersubstanz ein 3,4,5-Triaminopyrazolderivat der allgemeinen Formel (I),



(I),

mit  
R<sup>1</sup> = Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl  
R<sup>2</sup> = Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl  
oder dessen physiologisch verträgliches, wasserlösliches Salz enthält, sowie neue 3,4,5-Triaminopyrazolderivate.

DE 195 43 988 A 1

## Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf der Basis von 3,4,5-Triaminopyrazolderivaten als Entwicklersubstanz sowie neue 3,4,5-Triaminopyrazolderivate.

Auf dem Gebiet der Haarfärbung haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels.

Als Entwicklersubstanzen werden insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, p-Aminophenol und 1,4-Diaminobenzol eingesetzt. Von den vorzugsweise verwendeten Kupplersubstanzen sind Resorcin, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol und Derivate des m-Phenylendiamins zu nennen.

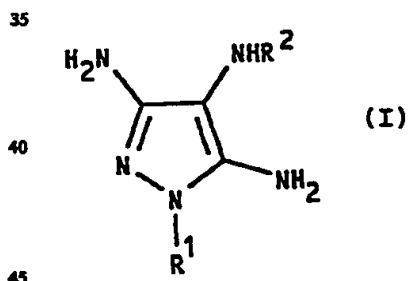
An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden, sind zahlreiche besondere Anforderungen gestellt. So müssen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und Färbungen in der gewünschten Intensität ermöglichen. Ferner wird für die erzielten Haarfärbungen eine gute Licht-, Dauerwell-, Säure und Reibechtheit gefordert. Auf jeden Fall aber müssen solche Haarfärbungen ohne Einwirkung von Licht, Reibung und chemischen Mitteln über einen Zeitraum von mindestens 4 bis 6 Wochen stabil bleiben. Außerdem ist es erforderlich, daß durch Kombination geeigneter Entwickler- und Kupplerkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann. Zur Erzielung natürlicher und besonders modischer Nuancen im Rotbereich wird vor allem 4-Aminophenol, allein oder im Gemisch mit anderen Entwicklersubstanzen in Kombination mit geeigneten Kupplungssubstanzen eingesetzt.

Gegen den für den Rotbereich der Farbskala bisher hauptsächlich eingesetzten Entwickler 4-Aminophenol wurden in letzter Zeit Bedenken in bezug auf die physiologische Verträglichkeit erhoben, während die in neuerer Zeit empfohlenen Entwicklersubstanzen, wie zum Beispiel Pyrimidinderivate, in färberischer Hinsicht nicht völlig zufriedenstellen können.

Die in der DE-OS 21 60 317 beschriebenen Pyrazolderivate, wie zum Beispiel das 3-Amino-1-phenyl-2-pyrazolon-5, färben Haare nur in sehr geringen, für die Haarfärbepaxis unbrauchbaren, Farbtiefen an.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Oxidationshaarfärbemittel auf der Basis einer Entwicklersubstanz/Kupplersubstanz-Kombination zur Verfügung zu stellen, in dem eine Entwicklersubstanz für den Rotbereich enthalten ist, welche physiologisch sehr gut verträglich ist und mit üblichen Kupplersubstanzen das Haar in brillanten roten Farbtönen mit einer hohen Farbtiefe färbt.

Hierzu wurde nun gefunden, daß durch ein Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche als Entwicklersubstanz ein 3,4,5-Triaminopyrazol der allgemeinen Formel (I),



in der R¹ gleich Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt und R² Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, oder dessen physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze enthält, diese Aufgabe in hervorragender Weise gelöst wird.

In dem Haarfärbemittel sollen die Entwicklersubstanzen der Formel (I), von denen das 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol, das 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol und das 3,5-Diamino-4-(2'-hydroxyethyl) amino-1-methylpyrazol bevorzugt ist, in einer Menge von 0,01 bis 3,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, enthalten sein.

Obwohl die vorteilhaften Eigenschaften der hier beschriebenen neuen Entwicklersubstanzen es nahelegen, diese als alleinige Entwicklersubstanz zu verwenden, ist es selbstverständlich auch möglich, die Entwicklersubstanzen der Formel (I) gemeinsam mit bekannten Entwicklersubstanzen, wie zum Beispiel 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol oder 2,5-Diaminophenylethylalkohol, einzusetzen.

Als Kupplersubstanzen kommen vorzugsweise  $\alpha$ -Naphthol, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Methylresorcin, 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl) amino-anisol, 2,4-Diaminophenylalkohol, m-Phenylendiamin, 5-Amino-2-methylphenol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 4-Amino-2-hydroxyphenoxyethanol, 3-Aminophenol, 3-Amino-2-methylphenol, 4-Hydroxy-1,2-methylendioxybenzol, 4-Amino-1,2-methylendioxybenzol, 4-(2'-Hydroxyethyl) amino-1,2-methylendioxybenzol, 2,4-Diamino-5-fluortoluol, 4-Amino-5-fluor-2-hydroxytoluol, 2,4-Diaminobenzylalkohol, 2,4-Diamino-phenetol, 2,4-Diamino-5-methylphenetol, 4-Hydroxyindol, 3-Amino-5-hydroxy-2,6-dimethoxy-pyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin in Betracht.

Die Kuppler- und Entwicklersubstanzen können in dem Haarfärbemittel jeweils einzeln oder im Gemisch miteinander enthalten sein.

Die Gesamtmenge der in dem hier beschriebenen Haarfärbemittel enthaltenen Entwicklersubstanz-Kuppler-

substanz-Kombination beträgt 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent, wobei eine Menge von 0,5 bis 4,0 Gewichtsprozent bevorzugt ist. Die Entwicklerkomponenten werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen, bezogen auf die Kupplerkomponenten, eingesetzt. Es ist jedoch nicht nachteilig, wenn die Entwicklerkomponenten diesbezüglich in einem gewissen Überschuß oder Unterschluß vorhanden sind.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Haarfärbemittel zusätzlich andere Farbkomponenten, beispielsweise 6-Amino-2-methylphenol und 2-Amino-5-methylphenol, sowie ferner übliche direktziehende Farbstoffe, zum Beispiel Triphenylmethanfarbstoffe wie 4-[(4'-aminophenyl)-(4'-imino-2''-5''-cyclohexadien-1''-yliden)-methyl]-2-methylaminobenzol-monohydrochlorid (C.I. 42 510) und 4-[(4'-amino-3'-methyl-phenyl)-(4''-imino-3''-methyl-2''-5''-cyclohexadien-1''-yliden)-methyl]-2-methyl-aminobenzolmonohydrochlorid (C.I. 42 520), aromatische Nitrofarbstoffe wie 2-Nitro-1,4-diaminobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol, 2-Amino-5-nitrophenol, 2-Amino-4-6-dinitrophenol, 2-Amino-5-(2'-hydroxyethyl) amino-nitrobenzol und 2-Methylamino-5-bis-(2'-hydroxyethyl) amino-nitrobenzol, Azofarbstoffe wie 6-[(4'-Aminophenyl) azo]-5-hydroxy-naphthain-1-sulfonsäure-Natriumsalz (C.I. 14 805) und Dispersionsfarbstoffe wie beispielsweise 1,4-Diaminoanthrachinon und 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon enthalten. Die Haarfärbemittel können diese Farbkomponenten in einer Menge von etwa 0,1 bis 4,0 Gewichtsprozent enthalten.

Selbstverständlich können die Kuppler- und Entwicklersubstanzen sowie die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind, auch in Form der physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise — sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen — in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt werden.

Darüber hinaus können in dem Haarfärbemittel noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein.

Die Zubereitungsform des neuen Haarfärbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

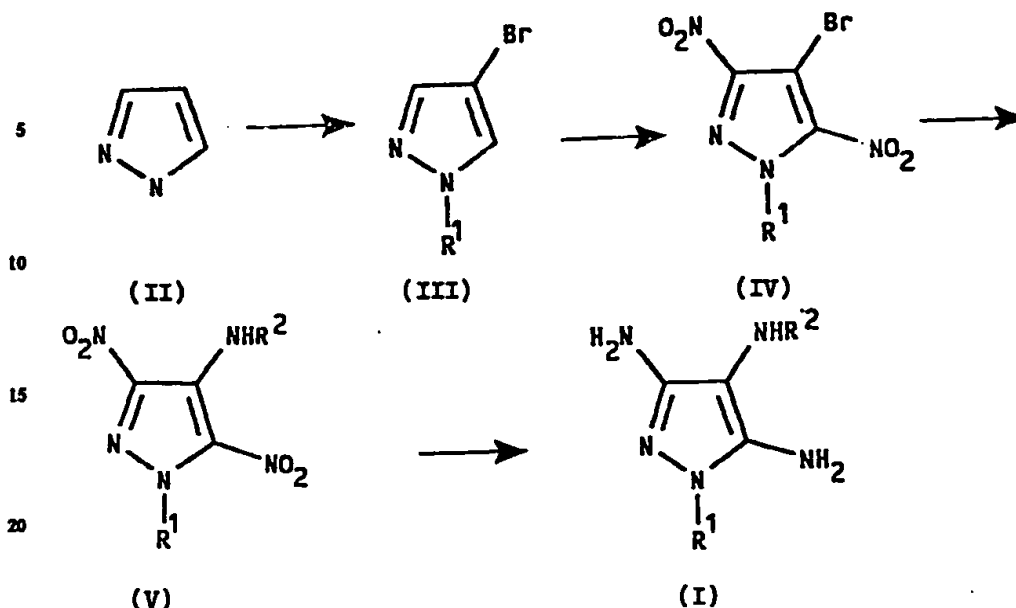
Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Haarfärbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert von 6,0 bis 11,5 auf, wobei die basische Einstellung mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen zum Beispiel Phosphorsäure sowie Essigsäure oder andere organische Säuren, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Haarfärbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbbehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 g, dieses Gemisches auf das Haar auf.

Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat in Form einer 3- bis 12-prozentigen, vorzugsweise 6-prozentigen, wäßrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Wird eine 6-prozentige Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise jedoch 1 : 1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist verwendet. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Die in dem erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln enthaltenen 3,4,5-Triamino-pyrazole der allgemeinen Formel (I) lassen sich gut nach folgendem Schema herstellen:



Die Salze der Verbindungen der Formel (I) sollen in dem Haarfärbemittel entweder als freie Basen oder in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel Salzsäure, Milchsäure oder Zitronensäure, eingesetzt werden. Die Verbindungen der Formen (I) sind gut in Wasser löslich und sie weisen zusätzlich eine ausgezeichnete Lagerstabilität, insbesondere als Bestandteil der hier beschriebenen Haarfärbemittel, auf.

Das erfindungsgemäße Haarfärbemittel mit einem Gehalt an 3,4,5-Triaminopyrazolderivaten als Entwickler-substanzen ermöglicht Haarfärbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Licht-, Wasch- und Reibeechtheit anbetrifft.

Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bieten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel Möglichkeiten, die weit über einen Ersatz der üblicherweise verwendeten 4-Aminophenole hinausgehen. So lassen sich brillante Rottöne mit außerordentlicher Farbtiefe erzeugen, wie sie mit den gängigen Farbkomponenten nicht zu erzielen sind. Neben dieser Anwendung im hochmodischen Bereich können aber auch durch die Verwendung in Kombination mit geeigneten Kupplungskomponenten natürliche Farbtöne erzeugt werden, ohne daß eine weitere Entwicklungskomponente vom Typ der p-Phenylendiamine erforderlich wäre.

Die sehr guten färberischen Eigenschaften der Haarfärbemittel gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich weiterhin darin, daß diese Mittel eine Anfärbung von ergrauten, chemisch nicht vorgeschädigten Haaren problemlos und mit guter Deckkraft ermöglichen.

Gegenstand der vorliegenden Patentanmeldung sind ferner die neuen 3,4,5-Triaminopyrazolderivate der allgemeinen Formel (I), wobei insbesondere 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol, 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylamino-pyrazol und 3,5-Diamino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-1-methylpyrazol zu nennen sind.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

## BEISPIELE

### Herstellungsbeispiele

#### Beispiel 1

#### Synthese von 4-Amino-3,5-dinitro-1-methylpyrazolen der Formel (V)

#### Allgemeine Vorschrift

5 g (20 mmol) 4-Brom-3,5-dinitro-1-methylpyrazol werden in 20 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) mit dem dreifachen molaren Überschuß an Alkylamin versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Anschließend wird das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen und der Niederschlag abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert.

#### 1a.) 4-Benzylamino-3,5-dinitro-1-methylpyrazol

Verwendetes Amin: Benzylamin

Es werden 3,46 g (= 63 Prozent der Theorie) 4-Benzylamino-3,5-dinitro-1-methylpyrazol in Form gelber Kristalle erhalten.

Schmelzpunkt: 92°C

## 1b.) 4-Methylamino-3,5-dinitro-1-methylpyrazol

Verwendetes Amin: Methylamin  
 Es werden 2,71 g (= 67 Prozent der Theorie) 4-Methylamino-3,5-dinitro-1-methylpyrazol in Form gelber Kristalle erhalten.  
 Schmelzpunkt: 128°C.

5

## 1c.) 4-(2'-Hydroxyethyl)amino-3,5-dinitro-1-methylpyrazol

Verwendetes Amin: Ethanolamin  
 Es werden 222 g (= 50 Prozent der Theorie) 4-(2'-Hydroxyethyl) amino-3,5-dinitro-1-methylpyrazol in Form gelber Kristalle erhalten.  
 Schmelzpunkt: 101 bis 103°C

10

## Beispiel 2

15

## Synthese von 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazolen der Formel (I)

## Allgemeine Vorschrift

20

10 mmol der entsprechenden Nitroverbindung 1a., 1b. oder 1c. werden in Methanol unter Verwendung eines Palladium-Aktivkohle-Katalysators (10%) bei Raumtemperatur (20 bis 30°C) hydriert. Nach Beendigung der Reaktion wird vom Katalysator in ein Gemisch aus Schwefelsäure und Wasser abfiltriert. Nach Zugabe von Methanol kristallisieren die entsprechenden Sulfate aus.

25

## 2a.) 1-Methyl-3,4,5-Triaminopyrazol-sulfat

Verwendete Nitroverbindung: 1a)  
 Man erhält 2 g (= 89 Prozent der Theorie) 1-Methyl-3,4,5-Triaminopyrazol-sulfat in Form farbloser Kristalle, welche bei 205°C unter Zersetzung schmelzen.

30

## 2b.) 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol-sulfat

Verwendete Nitroverbindung: 1b)  
 Man erhält 2 g (= 84 Prozent der Theorie) 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol-sulfat in Form farbloser Kristalle, welche bei 214°C unter Zersetzung schmelzen.

35

## 2c.) 3,5-Diamino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-1-methylpyrazol-sulfat

Verwendete Nitroverbindung: 1c.)  
 Man erhält 1,6 g (= 59 Prozent der Theorie) 3,5-Diamino-4-(2'-hydroxyethyl) amino-1-methylpyrazolsulfat in Form farbloser Kristalle, welche bei 198°C unter Zersetzung schmelzen.

40

## Haarfärbebeispiele

45

## Beispiel 3

## Haarfärbemittel in Cremeform

50

1,40 g 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol-sulfat  
 0,67 g  $\alpha$ -Naphthol  
 0,28 g 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisolsulfat  
 15,00 g Cetylalkohol  
 3,50 g Natrium-laurylalkohol-diglycoethersulfat (28prozentige wäßrige Lösung)  
 0,30 g Natriumsulfit, wasserfrei  
 0,19 g NaOH (10prozentige wäßrige Lösung)  
 1,77 g Ammoniak (25prozentige wäßrige Lösung)  
 76,89 g Wasser  
 100,00 g

55

60

50 g des vorstehenden Haarfärbemittels werden kurz vor dem Gebrauch mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (6-prozentig) vermischt und das Gemisch wird anschließend auf blonde Naturhaare aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40 Grad Celsius wird das Haar mit Wasser gespült und getrocknet. Das Haar hat eine intensive auberginefarbene Färbung erhalten.

65



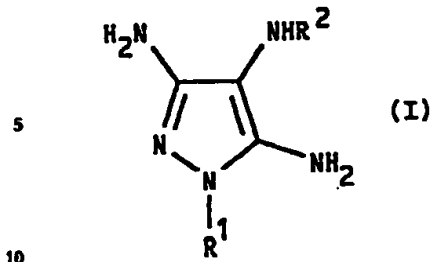
Tabelle 1

Bsp.	Entwickler der Formel (I) aus Herstel- lungbsp.	Kuppler	Farbe
5	2a)	5-Amino-2-methyl-phenol	leuchtend rot
6	2b)	5-Amino-2-methyl-phenol	rot
7	2c)	5-Amino-2-methyl-phenol	rot
8	2a)	3-Amino-phenol	orange
9	2b)	3-Amino-phenol	orange
10	2c)	3-Amino-phenol	orange-rosa
11	2a)	2-Amino-4-(2'-hydroxy- ethyl) amino-anisol-sul- fat	dunkel blau- grau
12	2b)	2-Amino-4-(2'-hydroxy- ethyl) amino-anisol-sul- fat	blaugrau
13	2c)	2-Amino-4-(2'-hydroxy- ethyl) amino-anisol- sulfat	grauviolett
14	2a)	$\alpha$ -Naphtol	goldgelb
15	2b)	$\alpha$ -Naphtol	goldorange
16	2a)	2,4-Diamino-5-fluor- toluol	dunkelviolett
17	2b)	2,4-Diamino-5-fluor- toluol	violett

Alle Prozentangaben stellen, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsprocente dar.

#### Patentansprüche

1. Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, dadurch gekennzeichnet, daß es als Entwicklersubstanz ein 3,4,5-Triaminopyrazol der allgemeinen Formel (I)



in der R<sup>1</sup> Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt und R<sup>2</sup> Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, oder dessen physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklersubstanz der allgemeinen Formel (I) ausgewählt ist aus 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol, 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylamino-pyrazol und 3,5-Diamino-4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1-methyl-pyrazol.

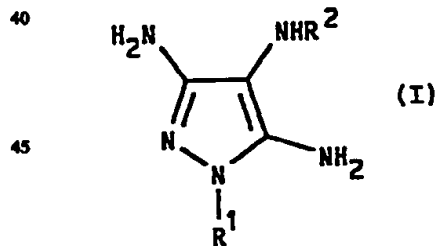
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklersubstanz der Formel (I) in einer Menge von 0,01 bis 3,0 Gewichtsprozent enthalten ist.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupplersubstanz ausgewählt ist, aus  $\alpha$ -Naphthol, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Methylresorcin, 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)aminoanisol, 5-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2-methylphenol, 4-Hydroxy-1,2-methylenedioxybenzol, 4-Amino-1,2-methylenedioxybenzol, 4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylenedioxybenzol, 2,4-Diamino-phenetol, 2,4-Diamino-5-methylphenetol, 2,4-Diamino-5-fluortoluol, 4-Amino-5-fluor-2-hydroxytoluol, 2,4-Diaminobenzylalkohol, m-Phenyldiamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 4-Hydroxyindol, 3-Amino-5-hydroxy-2,6-dimethoxy-pyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge der Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent beträgt.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es eine zusätzliche Farbkomponente enthält, die ausgewählt ist aus 6-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-5-methylphenol, 4-[(4'-aminophenyl)-(4'-imino-2'', 5''-cyclohexadien-1''-yliden)-methyl]-2-methylaminobenzol-monohydrochlorid (C.I. 42 510), 4-[(4'-amino-3'-methylphenyl)-(4''-imino-3''-methyl-2'', 5''-cyclohexadien-1''-yliden)-methyl]-2-methylaminobenzol-monohydrochlorid (C.I. 42 520), 2-Nitro-1,4-diaminobenzol, 2-Amino-4-nitro-phenol, 2-Amino-5-nitrophenol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-5-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol, 2-Methylamino-5-bis-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol, 6-[(4'-Aminophenyl)azo]-5-hydroxy-naphthalin-1-sulfonsäure-Natriumsalz (C.I. 14 805), 1,4-Diamino-anthrachinon und 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon.

7. 3,4,5-Triamino-pyrazol der allgemeinen Formel (I)



in der R<sup>1</sup> Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt und R<sup>2</sup> Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet.

8. 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol

9. 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol

10. 3,5-Diamino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-1-methylpyrazol